Reaktionen und Ringschlüsse mit 4,6-Dinitro-1,3-dichlor-benzol

A. Kondensation von Dinitrodichlorbenzol mit Acetessigester; Ringschlüsse zu Benzo-dipyrrolen

B. Weitere Kondensationen von Dinitrodichlorbenzol mit reaktionsfähigem Methylen, mit Aminen und Hydroxylverbindungen sowie deren Ringschlüsse

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Otto Straub
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.
1938

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546711_0057

Reaktionen und Ringschlüsse mit 4,6-Dinitro-1,3-dichlor-benzol

A. Kondensation von Dinitrodichlorbenzol mit Acetessigester; Ringschlüsse zu Benzo-dipyrrolen

B. Weitere Kondensationen von Dinitrodichlorbenzol mit reaktionsfähigem Methylen, mit Aminen und Hydroxylverbindungen sowie deren Ringschlüsse

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Otto Straub
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.
1938

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *P. Ruggli* und *Fr. Fichter.*

Basel, den 1. März 1938.

Prof. Dr. *M. Reinhard,*
Dekan

Herrn *Otto Straub* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität am 1. März 1938 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

„*Reaktionen und Ringschlüsse mit 4,6-Dinitro-1,3-dichlor-benzol*"

kann eingesehen oder entliehen werden:

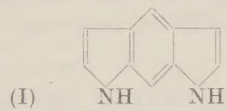
1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

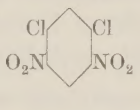
Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIX, Fasciculus Tertius, 1936; Volumen XXI, Fasciculus Quintus, 1938.

A. Kondensation von Dinitro-dichlor-benzol mit Acetessigester; Ringschlüsse zu Benzo-dipyrrolen.

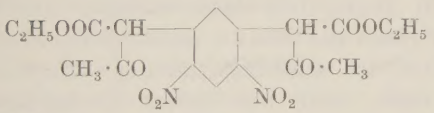
Von Derivaten des noch unbekannten lin.m-Benzo-dipyrrols (I) wurde in früheren Mitteilungen aus unserem Laboratorium ein Isatogen-indoxyl, ein acetyliertes Doppel-indoxyl und ein Doppeloxindol beschrieben[1]). Um zu Sauerstoff-freien Abkömmlingen mit eigentlicher Indolstruktur zu gelangen, benutzten wir in der vorliegenden Arbeit die bereits bekannte Umsetzung des 1,3-Dichlor-4,6-dinitro-benzols (II) mit zwei Mol Acetessigester, welche zum 4,6-Dinitro-phenylen-1,3-di-acetessigester (III) und weiter durch Ketonspaltung zum 4,6-Dinitro-1,3-di-acetonyl-benzol (IV) führt.



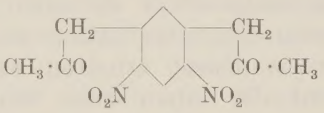
(I)



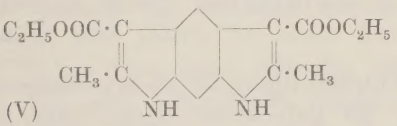
(II)



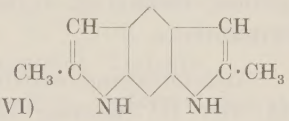
(III)



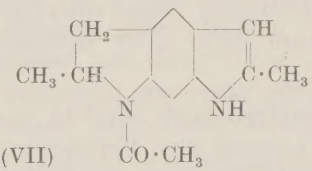
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

Die von *Davies* und *Hickox* bereits im Jahre 1922 angedeutete Möglichkeit, von diesem Dinitro-di-acetonyl-benzol (IV) aus durch

[1]) *P. Ruggli* und *A. Zimmermann*, Helv. **16**, 69 (1933); *P. Ruggli, B. B. Bussemaker* und *W. Müller*, Helv. **18**, 613 (1935). Vgl. ferner *F. R. Japp* und *A. N. Meldrum*, Soc. **75**, 1044 (1899); Proc. **1899**, 169; C. **1899**, II. 251, 1027; *W. Davies* und *E. H. C. Hickox*, Soc. **121**, 2640 (1922).

Reduktion der Nitrogruppen zu Amino und anschliessende Abspaltung von Wasser zum Dimethyl-benzo-dipyrrol (VI) zu gelangen, haben wir ausgeführt; sie ist allerdings mit ziemlichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. In Anbetracht der zu erwartenden Empfindlichkeit des entstehenden Produktes benutzten wir für diese Reduktion nur den milden Weg der katalytischen Hydrierung, indem wir meist Nickelkatalysator, in einigen Versuchen auch Palladiummohr verwendeten. Nur bei Anwendung grösserer Katalysatormengen erfolgt die Aufnahme von Wasserstoff einigermassen glatt. Auch dann bleibt ein Teil der Substanz in schwer auswaschbarer Form im Nickelkatalysator zurück.

Die anschliessende Wasserabspaltung verläuft spontan. Aus der Lösung erhält man bei rascher und vorsichtiger Aufarbeitung unter Ausschluss von Luftsauerstoff das gesuchte 2,6-Dimethyl-lin.m-benzo-dipyrrol (VI). Seine Reinigung gelingt befriedigend nur durch wiederholte verlustreiche Sublimation im Vakuum. Dann erhält man das Produkt in Form von langen schönen farblosen Nadeln, die in trockenem Zustande vollkommen haltbar sind. Sie geben eine violettrote Fichtenspan-Reaktion und lassen sich, wie die meisten echten Indole, durch kurzes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid nicht acetylieren.

Als Nebenprodukt wurde bei dieser Reaktion ein zweites Ringschlussprodukt gefunden, das sich gegenüber dem vorigen durch seine Acetylierbarkeit auszeichnet und als Mono-acetylderivat krystallisiert erhalten wurde. Hier ist die Hydrierung offenbar auf der einen Seite weiter gegangen und hat unter Reduktion eines Carbonyls zum Hydrol und Ringschluss ein Dihydro-produkt ergeben, dessen Acetylderivat nach der Analyse die Formel VII zukommt.

Anschliessend wurde auch der Dinitro-phenylen-di-acetessigester (III) der Hydrierung unterworfen. Er gab unter Ringschluss das 2,6-Dimethyl-3,5-di-carbäthoxy-benzo-dipyrrol (V)[1]), welches durch Sublimation im Vakuum rein, aber in kleiner Ausbeute isoliert wurde.

Alle Produkte schmelzen hoch, sind in reinem Zustande schwerlöslich und neigen in Lösung zur Verharzung. Mit Rücksicht auf die bescheidene Ausbeute konnten vorläufig keine weiteren Umsetzungen ausgeführt werden.

[1]) In diesem Falle bestände noch die zweite Möglichkeit, dass das intermediär entstehende Diamin mit den Estergruppen Alkohol abspaltet und ein C-acetyliertes Oxindol-derivat gäbe. Für eine solche Reaktion haben wir bis jetzt keine Anzeichen gefunden. Auch wäre ein solches Produkt schwerlich in einem gewöhnlichen Vakuum sublimierbar.

Experimenteller Teil.

1,3-Dichlor-4,6-dinitro-benzol (II). Als Ausgangsmaterial diente m-Chloranilin[1]), das nach *Borsche* und *Bahr*[2]) mittels der *Sandmeyer*-Reaktion in m-Dichlorbenzol übergeführt wurde[3]). Die Nitrierung erfolgte nach *Nietzki* und *Schedler*[4]).

4,6-Dinitro-phenylen-1,3-di-acetessigester (III). Der Umsatz des 1,3-Dichlor-4,6-dinitro-benzols mit zwei Mol Natrium-acetessigester ist von *Borsche* und *Bahr*[5]) in Äther, von *Davies* und *Hickox*[6]) in Benzol ausgeführt worden. Wir folgten der letzteren Vorschrift, da sie rascher zum Ziel führt. Es genügte neunstündiges Kochen unter Rückfluss; dabei war mechanisches Rühren vorteilhaft, um ein Zusammenbacken zu vermeiden. Unter Verzicht auf das Abdestillieren des Benzols wurde sofort mit Wasser zerlegt und in der beschriebenen Weise aufgearbeitet. Ausbeute aus 24 g Dichlor-dinitrobenzol 17,5 bis 20,2 g.

4,6-Dinitro-1,3-di-acetonyl-benzol (IV). Die Ketonspaltung erfolgte ähnlich wie bei *Borsche* und *Bahr*[7]), indem 20 g Dinitro-phenylen-di-acetessigester in 150 cm³ kalter konz. Schwefelsäure gelöst und innerhalb 15 Minuten unter Rühren mit dem Thermometer mit 75 cm³ Wasser versetzt wurden, wobei die Temperatur nicht über 90° steigen soll. Durch Aufgiessen auf 1,5 kg Eis wurde eine graue Masse erhalten, die nach gründlichem Waschen mit Wasser und Trocknen auf dem Wasserbad aus 100 cm³ Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert wurde. Ausbeute 13 g (ber. 13,2 g), also nahezu quantitativ.

Hydrierung des 4,6-Dinitro-1,3-di-acetonyl-benzols. 2,6-Dimethyl-benzo-dipyrrol (VI).

5 g Substanz werden in 100 cm³ Essigester gelöst und mit 100 cm³ Alkohol und 20 cm³ Wasser versetzt. Darauf gibt man 20 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* (gewogen als Rohkatalysator plus Tonpulver) zu und schüttelt mit Wasserstoff unter geringem Überdruck. Die Reaktion verläuft anfangs rasch, so dass in einer halben Stunde meist schon drei Viertel der berechneten Wasserstoffmenge aufgenommen werden; dann lässt die Geschwindigkeit erheblich nach. Die Hydrierung wurde meist 7 bis 8 Stunden fortgesetzt und führte zu einer Aufnahme von 95%, oft auch nur 85 bis 90%, ohne dass sich die Ausbeute wesentlich änderte.

Um den Luftzutritt möglichst zu vermeiden, erfolgte das Absaugen vom Katalysator im Kohlendioxydstrom. Obwohl der Katalysator wesentliche Mengen einer (andern ?) Substanz zurückhält, liess sich durch Auskochen aus ihm nichts Brauchbares gewinnen; eine Extraktion mit Essigester gab eine geringe Menge Öl, das die Fichtenspanreaktion zeigte, aber nicht krystallisieren wollte.

Das Hauptfiltrat wird im Kohlendioxyd-Vakuum bei 40° abdestilliert. Bei günstigen Versuchen scheiden sich schon während

---

[1]) Wir sprechen der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel für die freundliche Überlassung von m-Chlor-anilin unsern verbindlichsten Dank aus.

[2]) A. **402**, 88 (1914).

[3]) Andere Verfahren vgl. ebendort sowie bei *Davies* und *Hickox*, Soc. **121**, 2648 (1922).

[4]) B. **30**, 1666 (1897).

[5]) loc. cit. S. 106.

[6]) Soc. **121**, 2649 (1922).

[7]) loc. cit. S. 107.

dieser Operation ziemlich reine hellgraue Kryställchen ab; alsdann engt man nur auf 10 bis 15 cm^3 ein und kann direkt 3,1 bis 3,2 g absaugen. Sind aber die Krystalle bei ihrer Abscheidung mit grünlichem Öl oder Harz durchsetzt, so destilliert man bis zur Trockne ab. Da ein Gemisch von zwei Substanzen vorliegt, verrührt man in beiden Fällen das Rohprodukt mit 15 cm^3 kaltem Alkohol (Lösung A, vergl. weiter unten) und erhält durch Absaugen 2,7 bis 2,8 g ungelösten Rückstand, der zunächst bei 170° sintert und unscharf zwischen 180 und 200° unter Dunkelfärbung schmilzt.

Letzteres Produkt wird in Portionen von 0,2—0,3 g im Vakuum sublimiert, wobei zweckmässig ein Drahtnetz eingeschaltet wird, um abfallende Krystalle aufzufangen. Bei etwa 210—230° setzten sich weisse Nadeln von Dimethyl-benzo-dipyrrol an, die man von einem fester haftenden krustenförmigen Beschlag leicht abstreifen kann. Letztere Krusten werden gemeinsam mit dem dunklen Rückstand durch Reiben mit einem Glasstab pulverisiert und erneut sublimiert, so dass man weitere nadelförmige Sublimate erhält. Da wir auf Reinheit Wert legten, wurde auch mit den Nadeln die verlustreiche Vakuumsublimation noch mehrfach wiederholt, wodurch man schliesslich 0,1 g lange schöne, nahezu farblose Nadeln vom konstanten Smp. 232° erhielt. Die Analysenwerte stammen von verschiedenen Präparaten.

4,962; 3,022 mg Subst. gaben 14,180; 8,685 mg CO_2 und 2,860; 1,75 mg H_2O
2,944; 4,214; 5,458 mg Subst. gaben 0,396; 0,555; 0,739 cm^3 N_2 (22,5°; 20°; 22,5°; 747; 745; 745 mm)

$C_{12}H_{12}N_2$	Ber. C 78,21	H 6,57	N 15,22%	
	Gef. „ 77,94; 78,30	„ 6,45; 6,47	„ 15,27; 15,04; 15,33%	

Das Dimethyl-benzo-dipyrrol färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv violettrot. Die Substanz ist durch kurzes Kochen mit Essigsäure-anhydrid nicht acetylierbar; sie wird hierbei umkrystallisiert, wobei sie sich allerdings graugrünlich färbt und der Schmelzpunkt etwas sinkt. Überhaupt ist Umkrystallisation wegen beginnender Verharzung nicht empfehlenswert; nur die aus der Hydrierungslösung gewonnene Rohsubstanz lässt sich rasch aus Alkohol umkrystallisieren, da sie leichter löslich ist. Das sublimierte reine Produkt ist vollkommen haltbar.

Acetyl-derivat des Dihydro-2,6-dimethyl-benzo-dipyrrols (VII).

Die aus der oben beschriebenen Rohsubstanz erhaltene Alkohollösung („Lösung A") hinterliess im Vakuum eine grünliche harzige Masse, die nur einmal direkt krystallisierte und daher regelmässig durch Acetylierung aufgearbeitet wurde. Im Gegensatz zu dem nicht acetylierbaren Dimethyl-benzo-dipyrrol reagiert sie mit Essigsäure-anhydrid unter Selbsterwärmung; es krystallisieren 1 bis 1,2 g

Acetylderivat, die nach wiederholter Umkrystallisation aus Anisol den Smp. 279° zeigen.

5,001; 4,615 mg Subst. gaben 13,465; 12,470 mg CO_2 und 3,160; 3,010 mg H_2O
2,752 mg Subst. gaben 0,300 cm³ N_2 (23,5°, 756 mm)

$C_{14}H_{16}ON_2$	Ber. C 73,64	H 7,07	N 12,28%
	Gef. „ 73,43; 73,70	„ 7,07; 7,29	„ 12,48%

2,6-Dimethyl-3,5-di-carbäthoxy-benzo-dipyrrol (V).

6 g 4,6-Dinitro-phenylen-1,3-di-acetessigester (III) werden in 280 cm³ Alkohol, 120 cm³ Essigester und 40 cm³ Wasser gelöst und nach Zusatz von mindestens 15 g Nickelkatalysator (eine noch grössere Menge wirkt günstiger) bei 50—60° hydriert. Nachdem in zwei Stunden nahezu die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen ist, bringt man das Filtrat in der oben beschriebenen Weise im Kohlendioxydstrom bzw. im Vakuum zur völligen Trockne. Die Ausbeute beträgt bis 2,6 g Rohprodukt; die Hälfte der Substanz bleibt demnach im Katalysator zurück und konnte bisher nicht befriedigend eluiert werden. Einige Hydrierungen mit 1 g Palladiummohr bei 55° gaben etwas bessere Durchschnittsausbeuten, verliefen aber langsamer; demnach scheint weniger die Art als vielmehr die Menge des Katalysators massgebend zu sein.

Das Rohprodukt ist manchmal weiss, manchmal braungrau und in trockenem Zustande ziemlich haltbar. Es ist in heissem Alkohol, Dioxan, Eisessig und kaltem Pyridin löslich, ohne zu krystallisieren. Eine Krystallisation gelingt am besten aus Amylalkohol, doch wird das Präparat dabei dunkler. Die beste Reinigung ist daher auch hier eine wiederholte Sublimation im Vakuum im Luftbad von 330° an. Farblose lange Nadeln vom Smp. 342° (Zersetzung mit vorausgehender Bräunung), die gut haltbar sind. Auch hier ist die Reinausbeute gering.

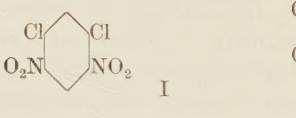
4,551 mg Subst. gaben 11,010 mg CO_2 und 2,580 mg H_2O
3,749 mg Subst. gaben 0,296 cm³ N_2 (19°, 740 mm)

$C_{18}H_{20}O_4N_2$	Ber. C 65,85	H 6,17	N 8,53%
	Gef. „ 65,98	„ 6,34	„ 8,83%

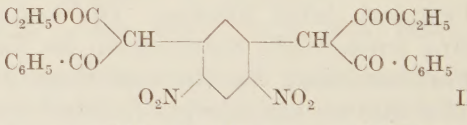
B. Weitere Kondensationen von Dinitro-dichlor-benzol mit reaktionsfähigem Methylen, mit Aminen und Hydroxylverbindungen sowie deren Ringschlüsse.

Im vorigen Abschnitt haben wir Umsetzungsprodukte des 4,6-Dinitro-1,3-dichlor-benzols (I)[1]) untersucht, bei denen die Chloratome durch Acetessigester- oder Aceton-Reste ersetzt waren; durch Reduktion der Nitrogruppen erhielten wir unter Ringschluss Derivate des Benzo-di-pyrrols. Diese Versuche werden im Folgenden durch einige weitere Umsetzungen ergänzt.

Aus Dinitro-dichlor-benzol und Benzoyl-essigester (als Natriumverbindung) entsteht der 4,6-Dinitro-phenylen-1,3-di-(benzoyl-essigester) (II), der bei der katalytischen Reduktion der Nitrogruppen zu Amino unter Wasserabspaltung 2,6-Diphenyl-3,5-di-carbäthoxy-benzo-di-pyrrol (III) ergibt. Unterwirft man das primäre Kondensationsprodukt II der Ketonspaltung, so entsteht 4,6-Dinitro-1,3-diphenacyl-benzol (IV), das bei der Reduktion in ähnlicher Weise unter Ringschluss in 2,6-Diphenyl-benzo-di-pyrrol (V) übergeht.

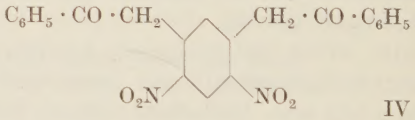


I



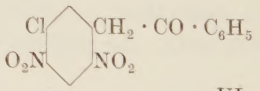
II

III



IV

V



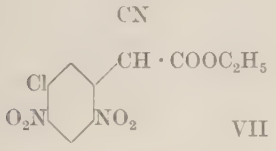
VI

Der Umsatz von Dinitro-dichlor-benzol (I) mit einem Mol Benzoyl-essigester ergab ein nicht krystallisierendes Öl, das bei der Ketonspaltung mit starker Schwefelsäure das zu erwartende 2,4-Dinitro-5-chlor-desoxybenzoin (VI) lieferte.

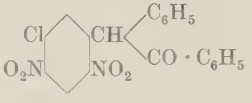
[1]) Seither sind von *Livingston* und *London* die Umsetzungen mit Schwefelverbindungen und von *Robert* diejenigen mit Hydrazinen untersucht worden. Soc. **1937**, 246; R. **56**, 413 (1937).

Die Umsetzung von Dinitro-dichlor-benzol mit Cyan-essigester lieferte das einseitige Reaktionsprodukt (VII), die Reaktionen mit Oxal-essigester und Aceton-dicarbonsäure-ester verliefen wenig einheitlich und gaben ebenfalls bisher nur einseitige Umsetzungsprodukte, die zum Teil gleich weiter gespalten wurden; sie sind in der unverkürzten Fassung der Dissertation näher beschrieben.

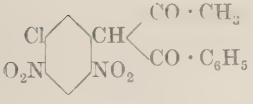
Die Reaktionen des Dinitro-dichlor-benzols mit Ketonen und Diketonen verliefen einseitig. Mit Desoxy-benzoin wurde 4,6-Dinitro-1-chlor-3-desyl-benzol (VIII) erhalten. Mit Benzoyl-aceton entstand 4,6-Dinitro-1-chlor-phenyl-3-(benzoyl-aceton) (IX), das bei der Spaltung die Acetylgruppe eliminierte und in das oben bereits erwähnte 2,4-Dinitro-5-chlor-desoxybenzoin (VI) überging. Durch Umsetzung der letzteren Substanz mit Phenylhydrazin entsteht ein Phenylhydrazon, dessen Chloratom sich gleichfalls mit Phenylhydrazin umgesetzt und mit der o-Nitrogruppe ein Triazol (X) gebildet hat, wie es *Borsche* und *Bahr*[1]) in einem ähnlichen Falle beobachteten. Die Kondensation von Dinitro-dichlor-benzol mit Indan-dion ergab in Essigester oder Benzol das einseitige Umsetzungsprodukt XI, in Alkohol das Bindonderivat XII.



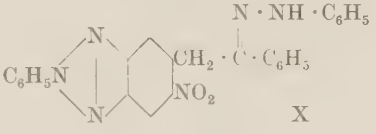
VII



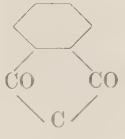
VIII

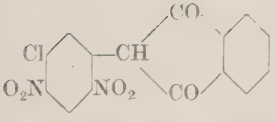


IX

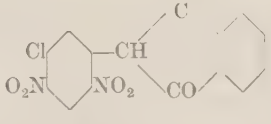


X





XI



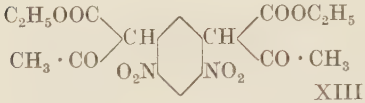
XII

Einige weitere Umsetzungen wurden mit dem Dinitro-phenylen-di-acetessigester (XIII) und dem durch Ketonspaltung daraus erhältlichen 4,6-Dinitro-1,3-di-acetonyl-benzol (XIV) ausgeführt. Die Benzoylierung beider ergab die O-Dibenzoyl-verbindungen XV und XVI[2]). Bei der Verseifung verlieren diese Körper wieder die Benzoyl-

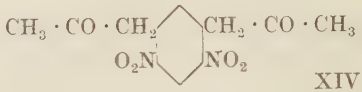
[1]) A. **412**, 99 (1914).

[2]) Ein C-Benzoylderivat — allerdings nur von dem einseitigen Acetonyl-Körper abgeleitet — wurde mit Benzoyl-aceton erhalten; vgl. Formel IX.

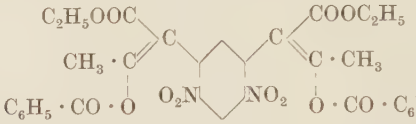
gruppe und ergeben (bei XV unter gleichzeitiger Ketonspaltung) Dinitro-di-acetonyl-benzol (XIV) zurück, während C-Benzoyl-derivate nach bisherigen Erfahrungen[1]) die Acetylgruppe abspalten würden.



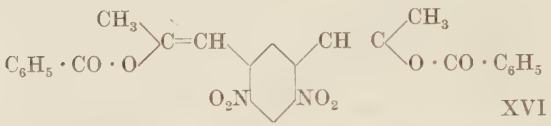
XIII



XIV

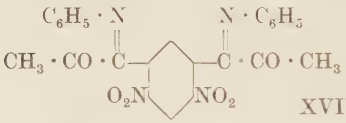


XV

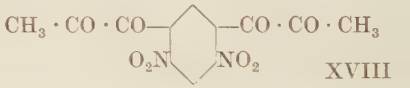


XVI

Das Dinitro-di-acetonyl-benzol (XIV) lässt sich mit Nitrosobenzol zu einem Di-anil (XVII) kondensieren. Dieses wird bei der Hydrolyse zu einem interessanten Tetraketon (XVIII) aufgespalten[2]), aus dem bei der Reduktion unter Ringschluss die Bildung eines dimethylierten Doppel-indolons zu erwarten ist. Diese Reduktion ergab bisher noch keine definierten Produkte.



XVII



XVIII

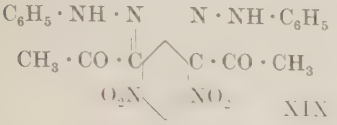
Einstweilen haben wir von dem Tetraketon (XVIII) zwei isomere Di-phenylhydrazone XIX und XX dargestellt. Das α,α'-Di-phenylhydrazon (XIX) entsteht durch Kupplung von Dinitro-di-acetonyl-benzol (XIV) mit Diazoniumsalz. Seine Struktur geht aus dem Ergebnis der Einwirkung von Alkali hervor[3]), wobei unter Abspaltung von salpetriger Säure Ringschluss zu 1,7-Diphenyl-3,5-diacetyl-benzo-di-pyrazol (XXI) eintritt. Lässt man dagegen Phenylhydrazin auf das Tetraketon (XVIII) einwirken, so entsteht ein mit dem vorigen isomeres Di-phenylhydrazon, dem die Formel XX einer β,β'-Verbindung zukommen muss, da eine unsymmetrische Reaktion unwahrscheinlich wäre. Für diese Formel spricht auch die Umwandlung

[1]) C-Benzoyl-acetessigester gibt bei der Spaltung Benzoyl-essigester. Ferner wird Benzoyl-aceton zu Acetophenon gespalten.

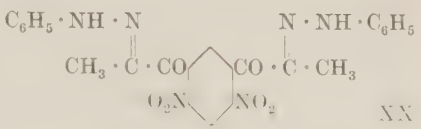
[2]) In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeit von *P. Pfeiffer* und *H. Böttcher* hingewiesen, die bei der Einwirkung von Nitrosoverbindungen auf ähnlich gebaute Ketone eine Spaltung der Kohlenstoffkette beobachteten. J. pr. [2] **148**, 126 (1937).

[3]) Eine ähnliche Reaktion vergleiche bei *Borsche* und *Bahr*, A. **402**, 105 (1914).

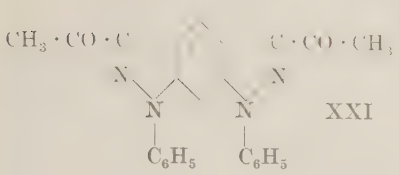
in 1,8-Diphenyl-3,6-dimethyl-benzo-di-pyridazolon (XXII) durch Natronlauge.



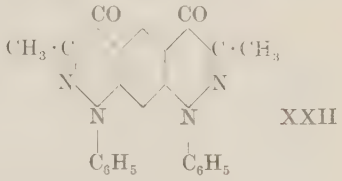
XIX



XX



XXI

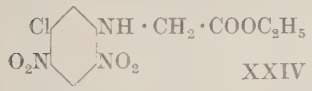


XXII

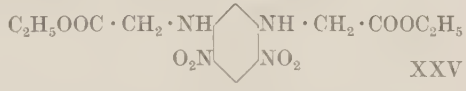
XXIII

Eine Substanz, deren reduktive Kondensation zu unsymmetrisch gebauten Heterocyclen führen dürfte, ist der 4,6-Dinitro-phenylen-1-glyoxylsäure-ester-3-essigester (XXIII), der aus Dinitro-phenylen-di-essigester durch Einwirkung von Nitrosobenzol und nachfolgende Spaltung erhalten wurde. Die Umwandlung der Essigester-Gruppe in die Glyoxylester-Gruppe verläuft unter diesen Bedingungen nur einseitig.

Von weiteren Reaktionen des Dinitro-dichlor-benzols (I) erwähnen wir noch den Umsatz mit Glykokoll-ester, der nebeneinander 60% an einseitigem Kondensationsprodukt XXIV und 20% an doppelseitigem Kondensationsprodukt XXV gab. Mit Glykol und Alkali entsteht 4,6-Dinitro-resorcin-di-oxäthyl-äther XXVI; sein Reduktionsprodukt wurde als Acetylverbindung XXVII gefasst.

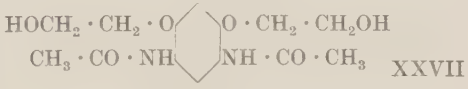


XXIV



XXV

XXVI



XXVII

Experimenteller Teil.

4,6-Dinitro-phenylen-1,3-di-(benzoyl-essigester) (II).

In einem mit Rührwerk und Rückflusskühler (Calciumchloridrohr) versehenen Kolben wurden 2,3 g Natriumpulver (4 Atome) in 80 cm³ absolutem Benzol[1]) bei Zimmertemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 19,2 g (4 Mol) Benzoyl-essigester in 20 cm³

[1]) Die Reaktion wurde auch in Alkohol (bei Zimmertemperatur) mit demselben Ergebnis durchgeführt, doch war die Ausbeute in benzolischer Lösung besser.

absolutem Benzol versetzt, so dass das Gemisch stets in gelindem Sieden blieb. Nach 1½ Stunden war die Hauptreaktion vorüber; sie wurde durch etwa dreistündiges Erwärmen auf dem Wasserbad beendet. Zu dem noch mässig warmen Brei der Natriumverbindung wurde eine Lösung von 6 g (1 Mol) 4,6-Dinitro-1,3-dichlor-benzol in 50 cm³ Benzol zugegeben und das dunkelrote Gemisch 12 bis 15 Stunden auf dem Wasserbad unter andauerndem Rühren gekocht.

Die Aufarbeitung erfolgte ähnlich wie bei einem früheren Beispiel[1]). Die rote Ätherlösung wurde auf 30 cm³ abdestilliert und mit 15 cm³ Alkohol versetzt, wobei sich kanariengelbe Krystalle ausschieden. Aus der Mutterlauge wurde ein weiterer Anteil, zunächst noch Benzoesäure-haltig, isoliert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man tiefgelbe Krystalle vom Smp. 133°.

3,212 mg Subst. gaben 7,19 mg CO_2 und 1,29 mg H_2O
5,696 mg Subst. gaben 0,271 cm³ N_2 (23,5°, 737 mm)
$C_{28}H_{24}O_{10}N_2$ Ber. C 61,29 H 4,41 N 5,11%
Gef. „ 61,05 „ 4,49 „ 5,31%

2,6-Diphenyl-3,5-di-carbäthoxy-benzo-di-pyrrol (III).

Eine Suspension von 3 g 4,6-Dinitro-phenylen-1,3-di-(benzoylessigester) in 150 cm³ Essigester, 110 cm³ Alkohol und 25 cm³ Wasser wurden mit 8 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* 10 Stunden lang bei Zimmertemperatur hydriert, worauf die Wasserstoffaufnahme 95% der berechneten betrug.

Die klare, farblose Lösung wurde vom Katalysator getrennt und dieser mit heissem Alkohol nachgewaschen, worauf man die Filtrate in Kohlendioxyd-Atmosphäre unter vermindertem Druck zur Trockne abdestillierte. Das verbleibende graugrüne, noch etwas harzige Pulver wurde im Vakuumexsikkator völlig getrocknet. Ausbeute 1,4 g 56% der Theorie; der Rest ist offenbar im Katalysator geblieben, konnte aber nicht in brauchbarer Form daraus gewonnen werden.

Die Substanz ist schwerlöslich; die Löslichkeit hängt stark vom Reinheitsgrad ab. Bei den ersten Versuchen wurden aus Xylol, Essigsäure-anhydrid oder viel Alkohol nur nach längerem Stehen graue Flocken gewonnen. Bei der Sublimation im Vakuum wurde (nach einem Vorlauf von Benzoesäure) erst von 310° an ein krystallines weisses Sublimat erhalten. Schliesslich bewährte sich doch ein Umkrystallisieren unter bestimmten Bedingungen. Löst man kleine Mengen rasch in viel kochendem Alkohol und filtriert, so krystallisieren beim Erkalten graue glitzernde Kryställchen vom Smp. 305°. Oder man löst z. B. 0,3 g in 4 cm³ heissem Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen Pyridin. Solche Krystallisate wurden wiederholt aus Pyridin-haltigem Alkohol umgelöst, wobei man nach erfolgter

[1]) Helv. **19**. 328 (1936), Darstellung des Dinitro-phenylen-di-acetessigesters.

Lösung und Filtration etwas Wasser bis zur eben beginnenden Trübung zusetzte und durch Einstellen in heisses Wasser langsam erkalten liess. So erhielt man flimmernde, grauweisse Kryställchen, die sich bei 310° bräunen und bei 325° schmelzen.

3,718 mg Subst. gaben 10,135 mg CO_2 und 1,860 mg H_2O
6,737 mg Subst. gaben 0,379 cm³ N_2 (23.5°, 739 mm)

$C_{28}H_{24}O_4N_2$ Ber. C 74.30 H 5,35 N 6,20%
Gef. „ 74,17 „ 5,60 „ 6,30%

Ketonspaltung des Dinitro-phenylen-di-(benzoyl-essigesters) (II); 4,6-Dinitro-1,3-di-phenacyl-benzol (IV).

Man löst 4 g Dinitro-phenylen-di-(benzoyl-essigester) in 90 cm³ kalter konz. Schwefelsäure und gibt in 5 bis 10 Minuten unter Rühren oder Schütteln portionsweise 25 cm³ Wasser hinzu, wobei die Temperatur auf 100° steigt und Kohlendioxyd entweicht. Schliesslich erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbad, giesst nach Erkalten auf 250 g Eis und wäscht den abgesaugten Niederschlag gründlich mit Wasser aus. Nach Trocknen und zweimaligem Umkrystallisieren aus viel Alkohol (1 g: 180 cm³) erhält man silberglänzende schwach violettstichige Nädelchen vom Smp. 170—171°, leichtlöslich in Chloroform, Aceton, Amylalkohol, Eisessig, Essigester und Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

3,872 mg Subst. gaben 9,255 mg CO_2 und 1,440 mg H_2O
4,206 mg Subst. gaben 0,256 cm³ N_2 (20,5°, 741 mm)

$C_{22}H_{16}O_6N_2$ Ber. C 65,32 H 3,99 N 6,93%
Gef. „ 65,19 „ 4,16 „ 6,90%

2,6-Di-phenyl-benzo-di-pyrrol (V).

3 g 4,6-Dinitro-1,3-di-phenacyl-benzol wurden in 150 cm³ Essigester, 150 cm³ Alkohol und 30 cm³ Wasser mit 8 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* hydriert; nach 7 Stunden waren 85% der berechneten Wasserstoffmenge aufgenommen. Die vom Katalysator abgesaugte Lösung wurde im Kohlendioxydstrom unter vermindertem Druck auf 10 bis 15 cm³ eingedampft und das gelbe Pulver im Vakuumexsikkator getrocknet; Ausbeute 70% der Theorie.

Das frische Rohprodukt löst sich leicht in Essigester, Essigsäureanhydrid oder Xylol, sehr leicht in Pyridin, mässig in Alkohol. Die gelben, prachtvoll blau fluoreszierenden Lösungen werden bei längerem Stehen dunkel und scheiden meist nur graue Flocken aus. Ein reines Produkt erhielt man durch Sublimation im Vakuum. Bei 11 mm entstand zwischen 270 und 340° Badtemperatur ein weisses mikrokrystallines Sublimat, das aus einem siedenden Gemisch von 3 Vol. Pyridin und 2 Vol. Alkohol umkrystallisiert wurde. Bei langsamem Erkalten entstehen kleine glitzernde beigefarbene Blättchen,

die sich beim Erhitzen allmählich bräunen, ohne bis 360° einen eigentlichen Schmelzpunkt zu zeigen.

5,226 mg Subst. gaben 0,432 cm³ N_2 (21,5°, 741 mm)
$C_{22}H_{16}N_2$ Ber. N 9,09 Gef. N 9,34%

Einseitige Kondensation von Dinitro-dichlor-benzol mit Benzoyl-essigester und Spaltung zu 2,4-Dinitro-5-chlor-desoxybenzoin (VI).

Der Versuch verlief am besten bei fünfstündigem Erhitzen von 5 g Natrium-benzoyl-essigester und 6 g Dinitro-dichlor-benzol in 70 cm³ absolutem Benzol (Molverhältnis 1 : 1,3). Das aus der roten Lösung abgeschiedene ziegelrote Natriumsalz wurde mit wässriger Salzsäure zerlegt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen hinterblieb ein orangegelbes, nicht krystallisierendes Öl, in dem wahrscheinlich das einseitige Kondensationsprodukt vorliegt. Bei der Spaltung mit konz. Schwefelsäure und Wasser ergab es in 70-proz. Ausbeute 2,4-Dinitro-5-chlor-desoxybenzoin (VI) vom Smp. 130°, das mit dem weiter unten beschriebenen Präparat identifiziert wurde.

4,6-Dinitro-1-chlor-phenyl-3-cyanessigester (VII).

Die besten Ausbeuten wurden bei Anwendung von vier Mol Cyanessigester erhalten. Zur erkalteten Lösung von 2,3 g Natrium in 100 cm³ absolutem Alkohol (im Dreihalskolben mit Rührwerk und Kühler) wurden 11,5 g Cyan-essigester gefügt. Nach 1½-stündigem Rühren hatte sich ein dicker weisser Brei von Natrium-cyan-essigester gebildet, zu dem nun 6 g Dinitro-dichlor-benzol gegeben wurden, wobei sich die Suspension sofort blutrot färbte. Man liess das Gemisch unter Rühren 15 Stunden kochen und versetzte nach Erkalten die rote Suspension mit 500 cm³ Wasser, wobei klare Lösung eintrat[1]). Nach Ansäuern mit Salzsäure wurde mit 350 cm³ Äther extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und auf 30 cm³ eingeengt. Beim Anreiben schieden sich weissliche Krystalle aus, die nach Absaugen auf dem Wasserbad getrocknet wurden. Ausbeute 5,8 g oder 71% der Theorie. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigten die weissen Nädelchen den Smp. 108—109° (vorher Sintern).

4,060 mg Subst. gaben 6,310 mg CO_2 und 1,080 mg H_2O
3,598 mg Subst. gaben 0,428 cm³ N_2 (21°, 738 mm)
6,623 mg Subst. gaben 2,95 mg AgCl
$C_{11}H_8O_6N_3Cl$ Ber. C 42,10 H 2,57 N 13,40 Cl 11,31%
Gef. „ 42,39 „ 2,98 „ 13,41 „ 11,02%

Leichtlöslich in Essigester, Eisessig, Methanol und Benzol, schwerer in Alkohol und heissem Wasser, mit blutroter Farbe löslich in kalter verdünnter Natronlauge.

Veruche, die Substanz nachträglich nochmals mit Natrium-cyan-essigester umzusetzen, gaben nach 16-stündigem Kochen nur Ausgangsmaterial oder Harze. Auch waren nur 10% Chlorionen nachweisbar.

4,6-Dinitro-1-chlor-3-desyl-benzol (VIII).

Zur kalten Lösung von 0,23 g Natrium (1 Atom) in 30 cm³ absolutem Alkohol werden 2 g Desoxybenzoin (1 Mol) zugegeben

[1]) Etwa vorhandenes Ausgangsmaterial fällt hier aus und kann nach halbstündigem Stehen durch Glassinter abgesaugt werden.

und kurze Zeit geschüttelt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Auf Zusatz von 2,4 g Dinitro-dichlor-benzol (1 Mol) färbt sich das Gemisch unter gelinder Selbsterwärmung blauviolett. Man erwärmt dann $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad; hierbei wird die Lösung dunkelgrün, dann orangegelb, und es fällt Kochsalz aus[1]). Bei mehrstündigem Stehen scheiden sich daneben grössere Krystallaggregate aus, die nach Absaugen mit Wasser von Salz befreit und aus viel Alkohol umkrystallisiert werden. Weisse Prismen vom Smp. 130 bis 131°.

Sollte sich bei der Reaktion statt der Krystalle nur ein orangegelbes Öl ausscheiden, so versetzt man mit viel Wasser und wenig verdünnter Schwefelsäure und ätherт aus. Der gewaschene und getrocknete Äther hinterlässt beim Einengen und Anreiben dieselben Krystalle vom Smp. 130—131° aus Alkohol. Leichtlöslich in Essigester, Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol.

3.837 mg Subst. gaben 8,575 mg CO_2 und 1,225 mg H_2O
3.102 mg Subst. gaben 0,193 cm³ N_2 (17,5°, 749 mm)
$C_{20}H_{13}O_5N_2Cl$ Ber. C 60,52 H 3,30 N 7,06%
Gef. „ 60,95 „ 3,57 „ 7,21%

Bei zwei Minuten langem Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol entstehen glänzende orangegelbe Blättchen (aus Alkohol-Essigester) vom Smp. 195—196°, wahrscheinlich das einfache Phenylhydrazon.

$C_{26}H_{19}O_4N_4Cl$ Ber. N 11,51 Gef. N 11,85%

(4,6-Dinitro-1-chlor-phenyl-3)-benzoyl-aceton (IX).

3,7 g rohes Natrium-benzoyl-aceton[2]) (etwa 2,5 bis 3 Mol Reinsubstanz) und 1,2 g Dinitro-dichlor-benzol (1 Mol) wurden in 10 cm³ reinem Essigester[3]) suspendiert. Die Masse färbte sich alsbald dunkelrot und wurde unter öfterem Umschütteln 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der erkaltete Rückstand in 100 cm³ Wasser aufgenommen, filtriert, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die gewaschene und getrocknete Ätherlösung hinterliess ein dunkles Öl, das beim Anreiben mit 5 cm³ Alkohol ein gelbes Krystallpulver abschied; auf Ton getrocknet 1 g. Die in den meisten Lösungsmitteln leichtlösliche Substanz wurde aus Alkohol in glitzernden gelben Krystallen vom Smp. 130—131° erhalten.

4,328 mg Subst. gaben 8,420 mg CO_2 und 1,225 mg H_2O
6,696 mg Subst. gaben 0,462 cm³ N_2 (20°, 740 mm)
$C_{16}H_{11}O_6N_2Cl$ Ber. C 52,96 H 3,06 N 7,73%
Gef. „ 53,06 „ 3,17 „ 7,83%

[1]) Die Bestimmung der Chlorionen ergab, dass statt der berechneten 50% etwa 45% umgesetzt waren.

[2]) Nach *Claisen*, A. **291**, 51 (1896).

[3]) Eine Kondensation in absolutem Alkohol gab die gleiche Ausbeute; in Benzol verlief der Umsatz viel langsamer.

Spaltung. 1 g Substanz wurde in 25 cm³ Alkohol gelöst und die gelbe Lösung unter gelindem Sieden tropfenweise mit 5 cm³ konz. Salzsäure versetzt, worauf sich nach 10 Minuten farblose verfilzte Nädelchen ausschieden. Sie wurden nach Erkalten abgesaugt (0,8 g) und mehrmals aus Alkohol, anfangs unter Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure, umkrystallisiert. Es liegt das bereits oben erwähnte 2,4-Dinitro-5-chlor-desoxybenzoin (VI) vor, das den Smp. 132—133° zeigte. Die Ausbeute ist quantitativ.

3,241 mg Subst. gaben 6,265 mg CO_2 und 0,935 mg H_2O
5,285 mg Subst. gaben 0,420 cm³ N_2 (19°, 737 mm)
4,752 mg Subst. gaben 2,13 mg AgCl

$C_{11}H_9O_5N_2Cl$ Ber. C 52,42 H 2,83 N 8,74 Cl 11,06%
Gef. „ 52,72 „ 3,23 „ 9,01 „ 11,09%

Phenylhydrazon des 2-Phenyl-5-phenacyl-6-nitro-pseudo-azimido-benzols (X).

Eine Lösung von 0,3 g 2,4-Dinitro-5-chlor-desoxybenzoin (VI) in 10 cm³ Alkohol wurde mit einigen Tropfen Phenylhydrazin gekocht. Nach 5 Minuten konnte noch keine Phenylhydrazonbildung nachgewiesen werden; wurde aber die hellorange Lösung 6 Stunden gekocht, so färbte sie sich dunkelrot und schied ein rotes Pulver aus, das nach mehrstündigem Stehen in der Kälte abgesaugt und zweimal aus Alkohol-Essigester umkrystallisiert wurde. Man erhielt 0,2 g glitzernde karminrote Kryställchen vom Smp. 197—198°; die Substanz ist chlorfrei. In Essigester ist sie leicht, in Alkohol sehr schwer löslich.

3,810 mg Subst. gaben 9,690 mg CO_2 und 1,693 mg H_2O
3,133 mg Subst. gaben 0,528 cm³ N_2 (22,5°, 734 mm)

$C_{26}H_{20}O_2N_6$ Ber. C 69,61 H 4,50 N 18,75%
Gef. „ 69,39 „ 4,97 „ 18,80%

1-Chlor-4,6-dinitro-phenyl-3-indandion (XI).

Die Kondensation von Dinitro-dichlor-benzol mit Indandion kann in absolutem Benzol oder Essigester vorgenommen werden; wir bevorzugen die letztere Ausführungsform. Zu einer Suspension von 2,4 g Indandion (2 Mol) und 1,9 g Dinitro-dichlor-benzol (1 Mol) in 30 cm³ frisch destilliertem Essigester wird eine erkaltete Lösung von 0,38 g Natrium in 20 cm³ absolutem Alkohol zugesetzt und die dunkelrote Masse unter zeitweiligem Schütteln 10 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach Abdestillieren von 40 cm³ Lösungsmittel schüttelt man den Rest mit 100 cm³ Wasser, säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an und erhitzt die Emulsion offen auf dem Wasserbad bis zur Entfernung des Essigesters. Nach Erkalten wird dekantiert, die schwarze halbfeste Masse auf Ton getrocknet und in kleinen Anteilen mit Eisessig angerieben. Die erhaltenen gelben Krystalle

werden nach Absaugen mit Alkohol gewaschen und mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert; Reinausbeute 1,3 g oder 47% der Theorie. Hellgelbe Nädelchen vom Smp. 184—185° (Zersetzung).

4,021; 3,722 mg Subst. gaben 7,655; 7,050 mg CO_2 und 0,950; 0,775 mg H_2O
7,399 mg Subst. gaben 0,543 cm³ N_2 (28°, 738 mm)
5,629 mg Subst. gaben 2,30 mg AgCl

$C_{15}H_7O_6N_2Cl$	Ber. C 51,94	H 2,04	N 8,08	Cl 10,23%
	Gef. „ 51,92; 51,66	„ 2,64; 2,33	„ 8,08	„ 10,11%

Bei längerem Stehen an der Luft werden die Nädelchen ziegelrot, durch Umkrystallisieren wieder hellgelb. Sie sind leichtlöslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, Benzol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Äther. Eine alkoholische Suspension wird durch verdünnte Natronlauge blutrot gelöst. In wässriger verdünnter Natronlauge erfolgt keine Lösung, sondern anscheinend die Bildung eines schwerlöslichen dunkelvioletten Natriumsalzes.

1-Chlor-4,6-dinitro-phenyl-3-indon (XII).

Zur erkalteten Lösung von 0,38 g Natrium (2 Atome) in 50 cm³ absolutem Alkohol werden 2,4 g gepulvertes Indandion (2 Mol) und nach erfolgter Lösung weiterhin noch 1,8 g Dinitro-dichlor-benzol (1 Mol) zugegeben. Man lässt 10 Stunden stehen, erhitzt dann 10 Stunden auf dem Wasserbad und versetzt nach Erkalten mit viel Wasser. Durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure werden 3,7 g eines flockigen, ockerfarbigen Pulvers gefällt, das auf Ton getrocknet wird. Man verreibt je 1 g mit 2,5 cm³ Eisessig, wobei sich gelbe Krystalle bilden, die nach Absaugen nochmals mit Eisessig angerieben werden; Ausbeute 1,9 g oder 53%. Durch mehrfaches Umlösen aus Eisessig erhält man beigefarbene feine Nädelchen vom Zersp. 218°, schwerlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

$C_{21}H_{11}O_7N_2Cl$	Ber. C 60,69	H 2,34	N 5,90%
	Gef. „ 60,81	„ 2,32	„ 5,87%

O-Dibenzoylderivat des Dinitro-phenylen-di-acetessigesters (XV).

Die rote Lösung von 2 g Dinitro-phenylen-di-acetessigester (XIII) in 6 cm³ Pyridin wurde ohne besondere Kühlung unter Umschütteln portionsweise mit 2 g Benzoylchlorid (ber. 1,4 g) versetzt. Nach 5 Stunden wurde der entstandene Krystallbrei in 150 cm³ Wasser eingetragen; das ausfallende Öl verwandelte sich beim Reiben in eine hellbraune krümelige Masse, die nach einigen Stunden abgesaugt, gewaschen und auf Ton gepresst wurde. Nach Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle erhielt man rein weisse Blättchen (aus Alkohol) oder Prismen (aus Essigester) vom Smp. 166—167°. Leichtlöslich in Chloroform, Benzol, Essigester und Eisessig, mässig in Alkohol.

3,939 mg Subst. gaben 8,750 mg CO_2 und 1,715 mg H_2O
6,141 mg Subst. gaben 0,242 cm³ N_2 (20°, 732 mm)

$C_{32}H_{28}O_{12}N_2$	Ber. C 60,74	H 4,46	N 4,43%
	Gef. „ 60,58	„ 4,87	„ 4,42%

Es wurde auch versucht, die Benzoylierung in Gegenwart von Natriumalkoholat in absolutem Alkohol unter Kühlung durchzuführen, um womöglich zu einem isomeren C-Dibenzoylderivat zu gelangen. Das erhaltene Produkt war aber mit dem beschriebenen O-Dibenzoylderivat identisch.

Löst man die Substanz in konz. Schwefelsäure und lässt langsam Wasser zutropfen, so entsteht durch Verseifung des Benzoylrestes und nachfolgende Ketonspaltung Dinitro-di-acetonyl-benzol (XIV).

In kaltem konz. wässrigem Ammoniak ist das Benzoylderivat (XV) nicht löslich; bei einstündigem Kochen mit alkoholisch-wässrigem Ammoniak wurde vollständige Spaltung zu Dinitro-phenylen-di-essigester beobachtet.

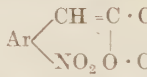
Umsetzungen des 4,6-Dinitro-1,3-di-acetonyl-benzols (XIV).

Benzoylierung in Pyridin (XVI). 1,3 g Keton wurden in 6 cm³ Pyridin tropfenweise mit Benzoylchlorid versetzt, bis ein Brei entstanden war, der nach zwölfstündigem Stehen mit viel Wasser verrührt wurde. Nach einigem Stehen wurde die wässrige Lösung abdekantiert und das schwere Öl mit wenig kaltem Alkohol digeriert. Nach zweitägigem Stehen erhielt man 1,7 g Krystalle, die dreimal aus viel Alkohol umkrystallisiert wurden. Glitzernde gelblichweisse Blättchen vom Smp. 139—140°.

3,438 mg Subst. gaben 8,035 mg CO_2 und 1,350 mg H_2O
4,867 mg Subst. gaben 0,256 cm³ N_2 (19,5°, 722 mm)

$C_{26}H_{20}O_8N_2$ Ber. C 63,91 H 4,13 N 5,74%
Gef. „ 63,74 „ 4,39 „ 5,83%

Durch alkoholisch-wässrige Salzsäure erfolgt leichte Rückbildung des Ausgangsmaterials, was für die Enolform mit der Gruppe



spricht. Vor allem spricht hierfür die Unlöslichkeit in Alkali, da das Ausgangsmaterial hierin löslich war und ein C-Benzoylderivat ebenfalls alkalilöslich sein müsste. Auch gelang nicht die Darstellung eines Phenylhydrazons unter den beim Dinitro-diacetonyl-benzol üblichen Bedingungen.

Ein C-Benzoylderivat konnte bisher nicht erhalten werden.

Reaktion des 4,6-Dinitro-1,3-di-acetonyl-benzols (XIV) mit Nitrosobenzol; Dianil des 4,6-Dinitro-phenylen-1,3-di-(methyl-glyoxals) (XVII). 2,8 g Dinitro-di-acetonyl-benzol (1 Mol) und 2,14 g frisch bereitetes Nitrosobenzol (2 Mol)[1]) werden in 50 cm³ heissem Alkohol gelöst und nach Erkalten auf 40° mit 3 bis 5 Tropfen 20-proz. methylalkoholischem Kaliumhydroxyd versetzt, wobei Braunfärbung und Selbsterwärmung eintritt. Nach öfterem Umschwenken lässt man erkalten und reibt mit dem Glasstab, bis Krystallisation eintritt. Nach mehrstündigem Stehen saugt man die gelbe Krystallmasse ab; Ausbeute 3 g oder 66% der Theorie. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol entstehen schöne tiefgelbe Krystalle vom Smp. 174—175° (Zersetzung).

3,699 mg Subst. gaben 8,500 mg CO_2 und 1,340 mg H_2O
2,290 mg Subst. gaben 0,320 cm³ N_2 (19,5°, 739 mm)

$C_{24}H_{18}O_6N_4$ Ber. C 62,86 H 3,96 N 12,23%
Gef. „ 62,67 „ 4,05 „ 12,43%

[1]) Nitroso-dimethylanilin bewährte sich hier nicht (Harzbildung).

4,6-Dinitro-phenylen-1,3-di-(methyl-glyoxal) (XVIII).

Die Spaltung des Dianils erfolgt durch Lösen in einer heissen Mischung von gleichen Raumteilen Alkohol und 50-proz. Schwefelsäure und halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad. Es scheiden sich gelbe Krystallblättchen ab, die nach Erkalten abgesaugt und wiederholt aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden. Smp. 118—119°, Ausbeute fast quantitativ.

4.545 mg Subst. gaben 7,800 mg CO_2 und 1,125 mg H_2O
3,411 mg Subst. gaben 0,279 cm³ N_2 (18,5°, 740 mm)
$C_{12}H_8O_8N_2$ Ber. C 46,74 H 2,62 N 9,09%
Gef. „ 46,80 „ 2,77 „ 9,33%

Das Chinoxalin-derivat dieses Bis-diketons entsteht, wenn man seine heisse alkoholische Lösung mit einer ebensolchen von o-Phenylen-diamin vereinigt und 2 Minuten kocht. Die rotviolette Farbe schlägt nach Orangebraun um und nach Erkalten und Reiben tritt Krystallisation ein. Die Ausbeute ist quantitativ. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus viel Alkohol erhält man feine beigefarbene Blättchen vom Smp. 238—239°, die aber nach der Analyse (vgl. unverkürzte Fassung der Diss.) noch nicht ganz rein waren.

α,α'-Di-phenylhydrazon des 4,6-Dinitro-phenylen-1,3-di-(methyl-glyoxals) (XIX).

Eine Suspension von 5,6 g 4,6-Dinitro-1,3-di-acetonyl-benzol in 400 cm³ Alkohol wird mit 25 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt und bei −3° unter starkem Rühren innerhalb 15 Minuten eine Diazolösung aus 3,7 g Anilin und 2,9 g Natriumnitrit[1]) zugegeben, wobei die Farbe allmählich in Tieforange übergeht. Man rührt weitere drei Stunden bei 0° und saugt den orangeroten pulvrigen Niederschlag nach zwölfstündigem Stehen im Eisschrank ab. Ausbeute 8,9 g oder 91% der Theorie.

Die Substanz ist sehr schwerlöslich in Alkohol und Benzol, leicht in Pyridin. Zum Umkrystallisieren wird eine Suspension von 2 g in 50 cm³ heissem Alkohol mit so viel Pyridin (etwa 10 cm³) versetzt, dass eben eine klare dunkelrote Lösung entsteht, die man mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung ausspritzt und durch Einstellen in heisses Wasser langsam erkalten lässt. Es bilden sich feine karminrote Nädelchen vom Zersp. 215°, sehr schwerlöslich in Alkohol und Chloroform, leicht in Benzol, Eisessig, Essigester und Pyridin.

3,516 mg Subst. gaben 7,625 mg CO_2 und 1,355 mg H_2O
2,941 mg Subst. gaben 0,443 cm³ N_2 (16°, 737 mm)
$C_{24}H_{20}O_6N_6$ Ber. C 58,99 H 4,13 N 17,22%
Gef. „ 59,15 „ 4,31 „ 17,25%

Eine Zerlegung durch Säuren gelang nicht. Alkalien bewirken eine Abspaltung von salpetriger Säure unter Ringschluss zu 1,7-Diphenyl-3,5-di-acetyl-benzo-di-pyrazol (XXI). 4 g Phe-

[1]) Eine analoge Reaktion mit 2,4-Dinitro-phenyl-aceton vgl. bei *W. Borsche*, B. **42**, 608 (1909).

nylhydrazon werden mit 100 cm³ Alkohol und 10 cm³ Pyridin auf dem Wasserbad erwärmt und innerhalb einer Stunde unter öfterem Umschwenken mit 50 cm³ n. Natronlauge versetzt. Allmählich löst sich die Suspension; an ihre Stelle tritt ein gelblicher Niederschlag. Nach beendeter Zugabe erwärmt man weitere 10 Minuten, verdünnt mit 70 cm³ heissem Wasser und setzt 50 cm³ 2-n. Salzsäure zu. Das nach Erkalten abgesaugte Produkt (2,8 g oder 88 %) ist schwerlöslich und wird mehrmals aus einer Mischung von 4 Teilen Alkohol und 3 Teilen Pyridin umkrystallisiert. Dabei scheiden sich aus der weinroten, blauviolett fluoreszierenden Lösung glänzende grünliche Nädelchen vom Smp. 310—312° ab.

3,776 mg Subst. gaben 10,075 mg CO_2 und 1,640 mg H_2O
4,970 mg Subst. gaben 0,615 cm³ N_2 (19°, 741 mm)
$C_{24}H_{18}O_2N_4$ Ber. C 73,06 H 4,60 N 14,21%
Gef. „ 72,77 „ 4,86 „ 14,10%

β,β'-Di-phenylhydrazon des 4,6-Dinitro-phenylen-1,3-di-(methyl-glyoxals) (XX).

Man lässt die heiss gesättigte alkoholische Lösung des Dinitrophenylen-di-(methyl-glyoxals) auf 50° erkalten und gibt 2,5 Mol Phenylhydrazin hinzu, worauf man noch wenige Minuten kocht. Nach Erkalten und Reiben mit dem Glasstab scheidet sich in einigen Stunden das β,β'-Di-phenylhydrazon ab, das mehrmals aus Alkohol-Pyridin umkrystallisiert wird. Orangefarbene Krystalle vom Zersp. 234° (vorher Bräunung).

3,126 mg Subst. gaben 6,750 mg CO_2 und 1,210 mg H_2O
3,779 mg Subst. gaben 0,588 cm³ N_2 (23°, 739 mm)
$C_{24}H_{20}O_6N_6$ Ber. C 58,99 H 4,13 N 17,22%
Gef. „ 58,89 „ 4,33 „ 17,45%

Obwohl die Substanz keine Depression mit dem α,α'-Di-phenylhydrazon (Smp. 215°) gibt, unterscheidet sie sich von ihm im Schmelzpunkt, im Aussehen und im Ergebnis der Reaktion mit Alkali. Gegen Säuren ist sie sehr beständig.

Bei der Einwirkung von Natronlauge, die analog wie beim α,α'-Derivat ausgeführt wurde, entstand unter Abspaltung von salpetriger Säure eine mit dem dort beschriebenen Produkt isomere Substanz, die als 1,8-Diphenyl-3,6-dimethyl-benzo-di-pyridazolon (XXII) aufgefasst wird. Sie wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Pyridin in goldbraunen verfilzten Nädelchen vom Smp. 353—354° (Zersetzung) erhalten, die mit der Substanz (XXI) von Smp. 310—312° eine Schmelzpunktsdepression von 15° ergaben.

3,595 mg Subst. gaben 0,455 cm³ N_2 (23,5°, 739 mm)
$C_{24}H_{18}O_2N_4$ Ber. N 14,22 Gef. N 14,17%

4,6-Dinitro-phenylen-1,3-di-essigester.

Die Substanz wurde von *Borsche* und *Bahr*[1]) durch Spaltung von Dinitro-phenylen-di-acetessigester und von *Ruggli* und *Bussemaker*[2]) durch Nitrierung von m-Phenylen-di-essigester erhalten. Wir haben erstere Vorschrift etwas geändert, indem 10 g Dinitro-phenylen-di-acetessigester in 50 cm³ heissem Alkohol teilweise gelöst mit 3 cm³ konz. wässrigem Ammoniak[3]) versetzt wurden. Das blutrote Gemisch wird unter häufigem Umschwenken auf dem Wasserbad 15 Minuten in gelindem Sieden erhalten. Beim Erkalten und Reiben krystallisiert der Diäthylester, der nach Umlösen aus Alkohol 87% der Theorie an reiner Substanz ergibt.

Wiederholte Versuche, den Ester in Gegenwart von alkoholischem Natriumäthylat mit Oxalester zu kondensieren, ergaben entweder keine Einwirkung oder harzige Produkte. In Analogie zu der von *Wislicenus*[4]) mit Phenyl-essigester ausgeführten Kondensation wäre ein Dinitro-phenylen-di-(oxal-essigester) zu erwarten gewesen. Vermutlich wirken die Nitrogruppen störend.

Umsetzung von 4,6-Dinitro-phenylen-1,3-di-essigester mit Nitrosobenzol. 4,6-Dinitro-phenylen-1-glyoxylsäure-ester-3-essigester (XXIII).

Der Versuch bezweckte, im Dinitro-phenylen-di-essigester beide Gruppen $-CH_2 \cdot COOR$ in $CO \cdot COOR$ überzuführen, da die Reduktion eines solchen Körpers ein Doppel-isatin ergeben sollte. Doch trat die Reaktion nur einseitig ein. Zu dieser Umwandlung diente Nitrosobenzol. Nitroso-dimethylanilin gab beim blossen Erhitzen keine Kondensation, sondern Ausgangsmaterial und Schmiere. Letztere entstand auch mit alkoholischer Natronlauge.

8 g Dinitro-phenylen-di-essigester und 5 g frisch bereitetes Nitrosobenzol wurden in 50 cm³ Alkohol erwärmt und bei 65° mit 3 Tropfen Piperidin versetzt, worauf unter Braunolivfärbung eine kurze heftige Reaktion unter Aufsieden eintrat. Nachdem die Reaktion in wenigen Sekunden abgeklungen war, erwärmte man noch 2 Minuten (nicht länger!).

Zur noch heissen Reaktionslösung wurden 30 cm³ 50-proz. Schwefelsäure zugegeben, wobei sich Öltröpfchen abschieden, und 15—20 Minuten unter Umschwenken auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit 30 cm³ Wasser versetzt und erkalten gelassen. Nach eintägigem Stehen wurde die trübe Flüssigkeit vom Öl abdekantiert und dieses vorsichtig mit Alkohol angerieben, wobei es teilweise in glitzernde Kryställchen überging, die nach dreimaligem Umlösen aus Alkohol feine hellgelbbräunliche Krystalle vom unscharfen Smp. 116—120° bildeten. Ausbeute 1,7 g. Mit blutroter Farbe löslich in verdünnter Natronlauge.

---

[1]) A. **402**, 107 (1914). Die Autoren haben (S. 101) sie auch durch Verestern der Säure erhalten, die durch Spaltung des analogen Di-malonesters dargestellt war.

[2]) Helv. **18**, 617 (1935).

[3]) Der sehr alkaliempfindliche Dinitro-phenylen-di-acetessigester zeigt dieselbe Spaltung auch bei kurzem Kochen mit wässrigem Ammoniak oder alkoholischem Anilin bzw. Phenylhydrazin, so dass z. B. ein Pyrazolon nicht enthalten wurde.

[4]) B. **27**, 1092 (1894).

3,850; 4,074 mg Subst. gaben 6,685; 7,080 mg CO_2 und 1,410; 1,495 mg H_2O
4,518 mg Subst. gaben 0,320 cm³ N_2 (22°, 741 mm)

$C_{14}H_{14}O_9N_2$ Ber. C 47,44 H 3,98 N 7,91%
Gef. „ 47,35; 47,40 „ 4,10; 4,11 „ 7,99%

Phenylhydrazon. Nach 2 Minuten langem Kochen der alkoholischen Lösung mit wenig Phenylhydrazin fallen beim Erkalten und Reiben verfilzte orangerote Nädelchen aus. Smp. 154—155° (aus Alkohol).

$C_{20}H_{20}O_8N_4$ Ber. N 12,61 Gef. N 12,17%

Kondensation von Dinitro-dichlor-benzol mit Glykokollester: 4,6-Dinitro-phenylen-1,3-di-glykokollester (XXV) und 1-Chlor-4,6-dinitro-phenyl-3-glykokollester (XXIV).

2,36 g 4,6-Dinitro-1,3-dichlor-benzol (1 Mol) wurden mit 2,79 g Glykokollester-chlorhydrat (2 Mol) und 5,44 g krystallisiertem Natriumacetat in 25 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten trat Lösung ein; die hellgelbe Farbe vertiefte sich, und es begann die Ausscheidung von grünstichig gelben Nädelchen. Nach dreistündigem Kochen wurde die noch warme Suspension mit 10 cm³ Wasser versetzt und über Nacht stehen gelassen. Der abgesaugte, mit Wasser gewaschene und getrocknete Niederschlag wog 2,6 g und bestand aus den beiden oben genannten Körpern, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Benzol trennen liessen.

Nach kurzem Kochen mit 5 cm³ Benzol und Absaugen der heissen Lösung wurde das ungelöste Di-glycin-derivat (XXV) aus Eisessig, dann aus Alkohol unter Zusatz von Essigester umkrystallisiert. Es ergab tiefgelbe Nadeln vom Smp. 197—198°, leichtlöslich in Essigester, schwerer in Alkohol und Benzol.

4,021 mg Subst. gaben 6,716 mg CO_2 und 1,774 mg H_2O
3,162 mg Subst. gaben 0,440 cm³ N_2 (27,5°, 737 mm)

$C_{14}H_{18}O_8N_4$ Ber. C 45,38 H 4,90 N 15,14%
Gef. „ 45,55 „ 4,94 „ 15,33%

Das bei der Trennung erhaltene Benzol-Filtrat schied beim Erkalten gelbe Nädelchen aus, die nach Umlösen aus Benzol, Eisessig und Alkohol-Essigester den Smp. 145—146° zeigen und das chlorhaltige Mono-glycinester-derivat (XXIV) darstellen.

4,173 mg Subst. gaben 6,115 mg CO_2 und 1,490 mg H_2O
2,967 mg Subst. gaben 0,372 cm³ N_2 (27°, 737 mm)

$C_{10}H_{10}O_6N_2Cl$ Ber. C 39,53 H 3,32 N 13,84%
Gef. „ 39,96 „ 3,99 „ 13,83%

Die Ausbeute an Di-glycinester beträgt rund 20% der Theorie, die an Mono-glycinester 60%. Längeres Erwärmen verschiebt das Verhältnis nicht, verringert aber die Gesamtausbeute.

Umwandlung des Mono-glycinesters in den Di-glycinester. 2,7 g Mono-glycinester (1 Mol) wurden mit 2,8 g Glykokollester-chlorhydrat (2 Mol) und 5,4 g krystallisiertem Natriumacetat (4 Mol) in 110 cm³ Alkohol 15 Stunden auf dem Wasserbad

gekocht. Nach Abdestillieren bis auf 10 cm³ und Erkalten wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol und viel Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die grünlich gelbe Krystallmasse zeigte den Rohsmp. 195° und bestand aus dem Di-glycinester; Ausbeute 1,7 g oder 51% der Theorie.

Die katalytische Hydrierung des Di-glycinesters ergab rotbraune Kryställchen (aus Nitrobenzol) von hohem Zersetzungspunkt, aus deren Analyse sich keine einheitliche Formel ableiten liess (vgl. Dissertation).

4,6-Dinitro-resorcin-di-oxäthyl-äther (XXVI).

Eine Lösung von 3,2 g Natriumhydroxyd in 3 cm³ Wasser wird mit 35 cm³ Glykol verrührt und zu einer Aufschlämmung von 9,4 g 4,6-Dinitro-1,3-dichlor-benzol gegeben. Man erwärmt fünf Stunden auf dem Wasserbad unter öfterem Umschwenken, wobei das Dinitro-dichlor-benzol allmählich in Lösung geht. Die rote Lösung wird schliesslich grünstichig gelb. Nach Eingiessen in viel Wasser und längerem Stehen werden die ausgefallenen gelben Nadeln (9,2 g oder 80% der Theorie) abgesaugt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Feine hellgelbliche Nädelchen vom Smp. 135—136°, leichtlöslich in Alkohol, Eisessig und heissem Wasser, ziemlich löslich in Essigester, schwer in Äther, Benzol und Chloroform.

3,421 mg Subst. gaben 5,245 mg CO_2 und 1,330 mg H_2O
4,186 mg Subst. gaben 0,345 cm³ N_2 (21°, 755 mm)

$C_{10}H_{12}O_8N_2$ Ber. C 41,65 H 4,20 N 9,72%
Gef. „ 41,82 „ 4,35 „ 9,51%

Das Di-acetylderivat entsteht bei halbstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid. Weisse Nädelchen vom Smp. 90—91° aus Alkohol.

$C_{14}H_{16}O_{10}N_2$ Ber. C 45,14 H 4,33 N 7,53%
Gef. „ 45,40 „ 4,55 „ 7,52%

Das Di-benzoylderivat, mit Benzoylchlorid in Pyridin oder 10-proz. Natronlauge erhalten, ist ein silberglänzender Nadelfilz vom Smp. 164—165° aus Alkohol.

$C_{24}H_{20}O_{10}N_2$ Ber. C 58,04 H 4,06 N 5,65%
Gef. „ 58,08 „ 4,36 „ 5,92%

Katalytische Reduktion. 7,5 g Dinitro-resorcin-di-oxäthyl-äther (XXVI) wurden in 100 cm³ Essigester, 100 cm³ Alkohol und 20 cm³ Wasser suspendiert und mit 15 g Nickelkatalysator nach *H. Rupe* hydriert. Die anfangs rasche Wasserstoffaufnahme liess nach 2½ Stunden nach (75% Aufnahme) und erreichte erst nach 10 Stunden den berechneten Betrag.

Die gelbe, grün fluoreszierende Lösung erwies sich als ziemlich empfindlich und begann sich schon beim Absaugen des Katalysators violett zu färben. Sie wurde im Kohlendioxydstrom unter vermindertem Druck auf 5 cm³ abdestilliert. Da der dunkelviolette ölige Rückstand weder freiwillig krystallisierte noch über das Chlorhydrat zu reinigen war, wurde er acetyliert. Beim Anreiben mit kleinen

Mengen Essigsäure-anhydrid erstarrte die Masse unter Selbsterwärmung zu einem Brei, der nach Absaugen und Abpressen auf Ton wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Der 4,6-Di-acetamino-resorcin-di-oxäthyl-äther (XXVII) bildet weisse Krystallblättchen vom Smp. 205—207°.

4,412 mg Subst. gaben 8,670 mg CO_2 und 2,620 mg H_2O
4,796 mg Subst. gaben 0,388 cm³ N_2 (25°, 736 mm)
$C_{14}H_{20}O_6N_2$ Ber. C 53,82 H 6,31 N 8,97%
Gef. „ 53,59 „ 6,63 „ 8,97%

Di-acetylderivat des 4,6-Dinitro-1,3-di-anilino-benzols.

Die Acetylierung gelingt nur mit Essigsäure-anhydrid und geschmolzenem Zinkchlorid einigermassen glatt.

3 g Dinitro-di-anilino-benzol[1]) werden in 40 cm³ frisch destilliertem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad gelöst und mit 3—5 g geschmolzenem Zinkchlorid versetzt. Nach einstündigem Kochen auf dem *Babo*-Trichter giesst man in Wasser und verreibt das dunkle Öl, bis es in eine krümelige Masse übergeht. Das abgesaugte braune Produkt wird in viel 70-proz. Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und das Filtrat mit heissem Wasser ausgespritzt. Nach mehrfacher Wiederholung dieser Reinigung erhält man feine gelbliche Nädelchen vom Smp. 232—233°.

4,314 mg Subst. gaben 9,670 mg CO_2 und 1,610 mg H_2O
3,099 mg Subst. gaben 0,351 cm³ N_2 (20°, 732 mm)
$C_{22}H_{18}O_6N_4$ Ber. C 60,80 H 4,18 N 12,91%
Gef. „ 61,13 „ 4,17 „ 12,71%

[1]) Dargestellt nach *Nietzki* und *Schedler*, B. **30**, 1668 (1887), durch vierstündiges Erwärmen von Dinitro-dichlor-benzol mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbad.

Curriculum vitae.

Ich, Otto Straub, wurde am 3. März 1908 in Basel geboren als erster Sohn des Otto Straub, Bureaugehilfe, von Basel und von Kaisten (Aargau), gestorben 1915, und seiner Ehefrau Jenny Cécile, geb. Rink.

Ich besuchte das Humanistische Gymnasium meiner Heimatstadt und erwarb im Frühjahr 1927 das Zeugnis der Reife.

In der Folgezeit widmete ich mich an der Universität Basel dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere dem der Chemie.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli ausgeführt und im Wintersemester 1937/38 abgeschlossen.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren:

A. L. Bernoulli, F. Bürki, A. Buxtorf, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, H. O. L. Fischer, A. Hagenbach, Ed. Handschin, A. Portmann, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, W. Vischer, H. Zickendraht, F. Zschokke (†). Allen diesen Herren bin ich für ihre Bemühungen zu Dank verpflichtet. Insbesondere möchte ich Herrn Prof. Dr. P. Ruggli für seine vielfache Förderung der vorliegenden Arbeit, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen meinen herzlichen Dank aussprechen.